

BEST AVAILABLE COPY
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-285190

(43)Date of publication of application : 14.10.2004

(51)Int.Cl.

C08G 77/00
C08G 79/04
C08J 5/22
H01B 1/06
H01B 13/00
H01M 8/02
// C08L 83:00

(21)Application number : 2003-078627

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED
INDUSTRIAL & TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 20.03.2003

(72)Inventor : KURAOKA KOUJI
YAZAWA TETSUO
YASUDA KAZUAKI
HAMANO YURI**(54) INORGANIC-ORGANIC HYBRID MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR****(57)Abstract:****PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an inorganic-organic hybrid material that has a high flexibility and excellent heat resistance, and can be used at a high temperature of 100° C or higher.**SOLUTION:** This phosphoric acid-containing, inorganic-organic hybrid material is manufactured according to a sol-gel method wherein a trifunctional silicon alkoxide and tetrafunctional silicon alkoxide are used together as a source material for silica, ethylene glycol and/or a polyethylene glycol is used as an organic component source, and a phosphoric acid compound is present as a phosphoric acid component source.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

24.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-285190

(P2004-285190A)

(43) 公開日 平成16年10月14日(2004.10.14)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 77/00	C08G 77/00	4F071
C08G 79/04	C08G 79/04	4J030
C08J 5/22	C08J 5/22 101	4J246
H01B 1/06	C08J 5/22 CFH	5G301
H01B 13/00	H01B 1/06 A	5H026
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2003-78627 (P2003-78627)
 (22) 出願日 平成15年3月20日(2003.3.20)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成14年度、経済産業省、エネルギー使用合理化技術開発等委託費「次世代型分散エネルギーシステム基盤技術研究開発」、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 301021533
 独立行政法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (72) 発明者 蔵岡 孝治
 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内
 (72) 発明者 矢澤 哲夫
 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内
 (72) 発明者 安田 和明
 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機-有機ハイブリッド材料とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】柔軟性が高く、耐熱性に優れ、100℃以上の高温で使用する無機-有機ハイブリッド材料を提供することを主な目的とする。

【解決手段】ゾルーゲル法により無機-有機ハイブリッド材料を製造するに際し、シリカ源材料として三官能性ケイ素アルコキシドと四官能性ケイ素アルコキシドとを併せて使用し、有機成分源としてエチレングリコールおよび/またはポリエチレングリコールを使用し、リン酸成分源としてリン酸化合物を存在させることを特徴とするリン酸基含有無機-有機ハイブリッド材料の製造方法：およびリン酸基含有無機-有機ハイブリッド材料。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゾルーゲル法により無機-有機ハイブリッド材料を製造するに際し、シリカ源材料として三官能性ケイ素アルコキシドと四官能性ケイ素アルコキシドとを併せて使用し、有機成分源としてエチレングリコールおよび／またはポリエチレングリコールを使用し、リン酸成分源としてリン酸化合物を存在させることを特徴とするリン酸基含有無機-有機ハイブリッド材料の製造方法。

【請求項 2】

三官能性ケイ素アルコキシドがフェニルトリメトキシシランおよび／またはフェニルトリエトキシシランであり、四官能性ケイ素アルコキシドがテトラメトキシシランおよび／またはテトラエトキシシランである請求項 1 に記載の製造方法。

10

【請求項 3】

リン酸成分源が、リン酸トリメチルおよび／またはリン酸トリエチルである請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】

プロトン源として、1,2-タングストリン酸、過塩素酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウムおよび硝酸アンモニウムからなる群から選ばれた少なくとも 1 種を反応系内に存在させる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

式： $\text{SiO}_2 - \text{R} - \text{SiO}_3 / 2 - \text{P}_2\text{O}_5$ （ただし、R はフェニル基である）で示される無機マトリックス相と該無機マトリックス相中に均一に分散したエチレングリコールおよび／またはポリエチレングリコールからなる有機高分子相とからなり、無機マトリックスとエチレングリコールおよび／またはポリエチレングリコールとが水素結合していることを特徴とする無機-有機ハイブリッド材料。

20

【請求項 6】

無機マトリックス相重量を基準として、有機高分子相を 10～50 重量%含有する請求項 5 に記載の無機-有機ハイブリッド材料。

【請求項 7】

請求項 5 に記載の無機-有機ハイブリッド材料からなる固体電解質膜。

【発明の詳細な説明】

30

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、無機-有機ハイブリッド材料の製造方法、該方法により得られる無機-有機ハイブリッド材料およびこの無機-有機ハイブリッド材料からなる固体電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、燃料電池などの材料として広く使用されている含フッ素イオン交換膜（“ナフィオン”、“フレミオン”などの商標名で市販されている）は、有機高分子膜であるため、耐熱性が十分でなく、80℃以上の高温での使用は難しい。燃料電池システム全体としてのエネルギー効率の改善を考慮すれば、発電時に発生する廃熱を有効利用するために、100～150℃程度の温度で使用できる材料の開発が切望されている。

40

【0003】

高温において使用可能である無機の固体電解質として、 $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ ガラスが提案されている（非特許文献 1）。しかしながら、この固体電解質は、無機物のみにより構成されているため、柔軟性に欠けており、脆いという欠点がある。

【0004】

特許文献 1 は、燃料電池におけるプロトン導電部材として、（1）無機プロトン導電材料と（2）ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリオキサゾリンおよびポリジメチルシロキサンから選ばれた少なくとも 1 種との混合部材を提案している。しかしながら、このプロトン導電部材は、基本的には、ガラス質無機材料を主とし、これにポリマ

50

ーが混合状態で存在するガラス系材料である。

従って、その柔軟性は、無機材料単独の場合に比して、改善されてはいるものの、自立膜として使用することを考慮すれば、十分ではない。

【0005】

【非特許文献1】工業材料、Vol. 49、No. 1、pp 56-59

【0006】

【特許文献1】特開2002-15742号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、柔軟であり、耐熱性に優れ、100℃以上の高温で使用する材料を得ることを主な目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の様な技術の現状を考慮しつつ研究を重ねた結果、リン酸基を含むシリカマトリックス中にポリマー成分が均一に分散しているという特異な構造を備えており、柔軟性、耐熱性、耐化学薬品性（耐食性）に優れた無機-有機ハイブリッド材料を製造することに成功した。

【0009】

すなわち、本発明は、下記の無機-有機ハイブリッド材料の製造方法、無機-有機ハイブリッド材料および固体電解質膜を提供するものである。

1. ゾルーゲル法により材料を製造するに際し、シリカ源材料として三官能性ケイ素アルコキシドと四官能性ケイ素アルコキシドとを併せて使用し、有機成分源としてエチレングリコールおよび／またはポリエチレングリコールを使用し、リン酸成分源としてリン酸化合物を存在させることを特徴とするリン酸基含有無機-有機ハイブリッド材料の製造方法。

2. 三官能性ケイ素アルコキシドがフェニルトリメトキシシランおよび／またはフェニルトリエトキシシランであり、四官能性ケイ素アルコキシドがテトラメトキシシランおよび／またはテトラエトキシシランである上記項1に記載の製造方法。

3. リン酸成分源が、リン酸トリメチルおよび／またはリン酸トリエチルである上記項1に記載の製造方法。

4. プロトン源として、12タングストリン酸、過塩素酸アンモニウム、ペルオキソ二硫酸アンモニウムおよび硝酸アンモニウムからなる群から選ばれた少なくとも1種を反応系内に存在させる上記項1に記載の方法。

5. 式： $\text{SiO}_2-\text{R}-\text{SiO}_3/2-\text{P}_2\text{O}_5$ （ただし、Rはフェニル基である）で示される無機マトリックス相と該無機マトリックス相中に均一に分散したエチレングリコールおよび／またはポリエチレングリコールからなる有機高分子相とからなり、無機マトリックスとエチレングリコールおよび／またはポリエチレングリコールとが水素結合していることを特徴とする無機-有機ハイブリッド材料。

6. 無機マトリックス相重量を基準として、有機高分子相を10～50重量%含有する上記項5に記載の無機-有機ハイブリッド材料。

7. 上記項5に記載の無機-有機ハイブリッド材料からなる固体電解質膜。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明においては、基本的には、ゾルーゲル法により、有機-無機ハイブリッド材料を製造する。以下、使用する原料、ゾルーゲル法および得られる有機-無機ハイブリッド材料などについて、具体的に説明する。

1. 原料

本発明においては、無機マトリックス相形成材料（シリカ源）として、三官能性ケイ素アルコキシドの少なくとも1種と四官能性ケイ素アルコキシドの少なくとも1種とを併用することを必須とする。これらを併用しない場合には、得られる材料が柔軟性に欠けるもの

10

20

30

40

50

となり、僅かの曲げ変形により、容易に破壊する。三官能性ケイ素アルコキシドとしては、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどのフェニル系ケイ素アルコキシドが例示される。また、四官能性ケイ素アルコキシドとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどが例示される。三官能性ケイ素アルコキシドと四官能性ケイ素アルコキシドとの使用割合は、前者 1 モルに対し、後者 1 ～ 19 モル程度とすることが好ましく、後者 2 ～ 9 モル程度とすることがより好ましい。

【0011】

無機マトリックス相にリン酸基を付与するリン酸源材料としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルなどが例示される。リン酸源材料の使用割合は、シリカ源 1 モルに対し、通常 0.1 ～ 2 モル程度であり、より好ましくは 0.1 ～ 1 モル程度である。

10

【0012】

ゾルーゲル反応に関与する酸成分としては、硝酸、硫酸、塩酸、酢酸、リン酸などを使用することができる。酸の使用割合は、シリカ源とリン酸源の合計 1 モルに対して、0.01 ～ 0.5 モル程度であり、より好ましくは 0.01 ～ 0.1 モル程度である。

【0013】

有機高分子相形成材料としては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール（通常分子量 200 ～ 50000 程度、より好ましくは 600 ～ 20000 程度）などが例示される。有機高分子相形成材料の使用量は、シリカ源とリン酸源の合計 100 重量部に対し、通常 5 ～ 50 重量部程度であり、より好ましくは 10 ～ 30 重量部程度である。

【0014】

ゾルーゲル法における反応溶媒としては、エタノール、メタノール、プロパノールなどのアルコール類を使用する。反応溶媒の使用量は、シリカ源とリン酸源材料との合計 1 モルに対し、2 ～ 20 モル程度であり、より好ましくは 5 ～ 10 モル程度である。

20

【0015】

なお、所望の材料のプロトン導電率を向上させるために、必要に応じて、プロトン源材料として、12 タングストリン酸、過塩素酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムなどなる群から選ばれた少なくとも 1 種を反応原料混合物に添加してもよい。プロトン源材料の添加量は、特に制限されるものではないが、シリカ源とリン酸源の合計 100 重量部に対し、通常 1 ～ 30 重量部程度であり、より好ましくは 5 ～ 20 重量部程度である。

30

II. ゾルーゲル法

上記の源材料を用いて行うゾルーゲル反応は、反応系内に有機高分子相形成材料を存在させる点を除けば、公知の手法に準じて実施することができる。すなわち、上記の各材料を所定の割合で混合して、ゾルを形成させた後、所定の容器内で膜状に固化させ、次いで乾燥させることにより、所望の無機-有機ハイブリッド材料を得ることができる。

III. 無機-有機ハイブリッド材料

本発明方法により製造された無機-有機ハイブリッド材料は、 $\text{SiO}_2 - \text{R} - \text{SiO}_3 / 2 - \text{P}_2\text{O}_5$ （ただし、R はフェニル基である）で示される無機マトリックス相と該無機マトリックス相中に均一に分散したエチレングリコールおよび／またはポリエチレングリコールからなる有機高分子相とからなっている。この材料中では、リン酸基を含む無機マトリックス中に有機高分子が分子オーダーで分散しており、シラノール基および／またはリン酸基とエチレングリコールおよび／またはポリエチレングリコールとが水素結合して、無機マトリックス相と有機高分子相とが一体化（ハイブリッド化）している。

40

【0016】

この無機-有機ハイブリッド材料は、例えば、温度 80℃、相対湿度 90% の条件下に 10^{-5} S/cm オーダーのプロトン導電率を示す。

【0017】

【発明の効果】

本発明による無機-有機ハイブリッド材料は、マトリックス相が無機材料で構成されているので、耐熱性および耐化学薬品性（耐食性）に優れており、100 ～ 150℃ 程度の高

50

温度においても、使用可能である。

【0018】

また、本発明の材料は、無機マトリックス相と一体化した有機高分子相を含むので、柔軟性にも優れている。一般に、材料中の P_2O_5 含有量が増大するとともに、柔軟性は次第に低下するが、例えば、 P_2O_5 含有量が30%以下では、100mm×50mm×200～400 μ m程度のシートの形態で、半径約7.5mmまでの耐曲げ特性を有している。

【0019】

本発明による有機-無機ハイブリッド材料は、例えば、燃料電池などにおける固体電解質膜、水電解用膜、センサー用電解質膜などとして、有用である。

10

【0020】

【実施例】

以下に本発明による無機-有機ハイブリッド材料膜（以下単に「膜」という）の製造方法を示す。実施例における膜のプロトン導電性試験は、複素インピーダンス法を用いて行った。

【0021】

なお、以下において、例えば、「 P_2O_5 10mol%含有材料の調製」とあるのは、「無機マトリックス相中に P_2O_5 が10mol%含有されている」ことを意味する。

実施例1

* P_2O_5 10mol%含有材料の調製

20

テトラエトキシラン、フェニルトリエトキシラン、リン酸トリメチル、エタノール、水および硝酸の混合割合をモル比で0.654:0.164:0.182:10:4:0.01とするとともに、ポリエチレングリコール（分子量600）をアルコキシド（テトラエトキシラン、フェニルトリエトキシラン、リン酸トリメチルの合計）の20重量%加えて、80℃還流下で12時間攪拌することにより、ゾルを作製した。得られたゾルは、透明で均質であった。得られたゾルをフッ素樹脂製シャーレ内で、40℃でゲル化させた後、100℃で6時間焼成して、均質な膜I-A（無機相：有機高分子相=65重量%：35重量%）を得た。

【0022】

膜I-Aの温度80℃、相対湿度90%におけるプロトン導電率は、 2.5×10^{-5} S/cmであった。 30

【0023】

また、同様な方法でゲルを得た後、120℃で2時間焼成することにより、膜I-Bを得た。得られた膜I-B（無機相：有機高分子相=65重量%：35重量%）は、やはり均質であった。

【0024】

膜I-Bの温度80℃、相対湿度90%におけるプロトン導電率は、 1.4×10^{-5} S/cmであった。

【0025】

膜I-Aおよび膜I-Bは、100mm×50mm×200 μ mの試験片の形態で、それぞれ半径7.5mmを上回る耐曲げ特性を発揮した。 40

実施例2

* P_2O_5 20mol%含有材料の調製

テトラエトキシラン、フェニルトリエトキシラン、リン酸トリメチル、エタノール、水および硝酸の混合割合をモル比で0.534:0.133:0.333:10:4:0.01とするとともに、ポリエチレングリコール（分子量600）をアルコキシド（テトラエトキシラン、フェニルトリエトキシラン、リン酸トリメチルの合計）の20重量%加えて、80℃還流下で12時間攪拌することにより、ゾルを作製した。得られたゾルは、透明で均質であった。得られたゾルをフッ素樹脂製シャーレ内で、40℃でゲル化させた後、100℃で6時間焼成して、均質な膜（無機相：有機高分子相=66重量%：34重量%） 50

を得た。

【0026】

本実施例により得た膜の温度80℃、相対湿度90%におけるプロトン導電率は、 $3.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

実施例3

* P_2O_5 50mol%含有材料の調製

テトラエトキシラン、フェニルトリエトキシラン、リン酸トリメチル、エタノール、水および硝酸の混合割合をモル比で0.266:0.067:0.667:10:4:0.01とするとともに、ポリエチレングリコール(分子量600)をアルコキシド(テトラエトキシラン、フェニルトリエトキシラン、リン酸トリメチルの合計)の20重量%加えて、80℃還流下で12時間攪拌することにより、ゾルを作製した。得られたゾルは、透明で均質であった。得られたゾルをフッ素樹脂製シャーレ内で、40℃でゲル化させた後、100℃で6時間焼成して、均質な膜を得た(無機相:有機高分子相=69重量%:31重量%)を得た。

10

【0027】

本実施例により得られた膜の温度80℃、相対湿度90%におけるプロトン導電率は、 $2.3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

実施例4

* P_2O_5 10mol%含有材料の調製

実施例1のゾル組成において水のモル比(4モル)のみを2、8或いは16モルに変更して、ゾルを作製し、同様にして膜IV-A、IV-BおよびIV-Cを作製した。得られた膜は、いずれも均質であった。

20

【0028】

これらの膜IV-A、IV-BおよびIV-Cの温度80℃、相対湿度90%におけるプロトン導電率は、それぞれ $8.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 、 $2.4 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ および $1.5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。水の添加量が増えるに従って、導電率は増加するが、8モルを超えると逆に低下することが明らかである。

実施例5

* P_2O_5 10mol%含有材料の調製

実施例1のゾル組成において硝酸の代わりに硫酸、塩酸或いは酢酸を用い、かつ室温で攪拌することによりゾルを作製した後、同様にして膜V-A、V-BおよびV-Cを作製した。得られた膜は、いずれも均質であった。

30

【0029】

これらの膜V-A、V-BおよびV-Cの温度80℃、相対湿度90%におけるプロトン導電率は、それぞれ $2.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、 $1.5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ および $3.6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。酸強度の高い酸を用いて作製した膜ほど、高いプロトン導電性を示した。

実施例6

* P_2O_5 10mol%含有材料の調製

実施例1のゾル組成において、プロトン源として12タングストリン酸、過塩素酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム或いは硝酸アンモニウムをそれぞれアルコキシドに対して10重量%添加し、実施例1の手法に準じてゾルを作製した後、同様にして膜VI-A、VI-B、VI-CおよびVI-Dを作製した。

40

【0030】

これらの膜VI-A、VI-B、VI-CおよびVI-Dの温度80℃、相対湿度90%におけるプロトン導電率は、それぞれ $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 、 $2.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 、 $2.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

【0031】

原料中にプロトン源を添加しておくことにより、著しく高いプロトン導電性を示す材料が得られた。

50

実施例 7

* P₂O₅ 10 mol % 含有材料の調製

実施例 1 のゾル組成において、ポリエチレングリコール（分子量 600）の代わりにエチレングリコール、ポリエチレングリコール（分子量 200）、ポリエチレングリコール（分子量 400）、ポリエチレングリコール（分子量 2000）、ポリエチレングリコール（分子量 6000）、ポリエチレングリコール（分子量 20000）或いはポリエチレングリコール（分子量 50000）を用いて、実施例 1 の手法に準じて、ゾルを作製した後、同様にして膜 VII-A、VII-B、VII-C、VII-D、VII-E、VII-F および VII-G を作製した。

【0032】

これらの膜 VII-A、VII-B、VII-C、VII-D、VII-E、VII-F および VII-G の温度 80℃、相対湿度 90% におけるプロトン導電率は、それぞれ $2.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、 $1.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、 $2.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 、 $1.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 、 $1.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 、 $5.7 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ および $7.2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であった。ポリエチレングリコールの分子量が小さくなるほど高いプロトン導電性を示した。

実施例 8

* P₂O₅ 5, 10, 30 % 含有材料の調製

テトラエトキシラン、リン酸トリメチル、エタノール、水および硝酸をモル比で 1-x : x : 10 : 4 : 0.01 の混合割合とするとともに、ポリエチレングリコール（分子量 600）をアルコキシド（テトラエトキシラン、リン酸トリメチルの合計）の 20 重量% 加えて、80℃ 還流下で 12 時間攪拌することにより、ゾルを作製した。この際、x は 0.095、0.182 或いは 0.462 とした。得られたゾルは、透明で均質であった。得られたゾルをフッ素樹脂製シャーレ内で、40℃ でゲル化させた後、100℃ で 6 時間焼成して、均質な膜 VIII-A、VIII-B および VIII-C を得た。

【0033】

これらの膜 VIII-A、VIII-B および VIII-C の温度 80℃、相対湿度 90% におけるプロトン導電率は、それぞれ $4.3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 、 $2.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ および $2.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例 9

* P₂O₅ 10 % 含有材料の調製

テトラメトキシラン、フェニルトリメトキシラン、リン酸トリメチル、メタノール、水および硝酸の混合割合をモル比で 0.654 : 0.164 : 0.182 : 10 : 4 : 0.01 とするとともに、ポリエチレングリコール（分子量 600）をアルコキシド（テトラメトキシラン、フェニルトリメトキシラン、リン酸トリメチルの合計）の 20 重量% 添加し、室温で 12 時間攪拌することにより、ゾルを作製した。得られたゾルは透明で均質であった。得られたゾルをフッ素樹脂製シャーレ内で、40℃ でゲル化させた後、100℃ で 6 時間焼成して、均質な膜を得た。

【0034】

本実施例による膜の温度 80℃、相対湿度 90% におけるプロトン導電率は、 $3.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

実施例 10

* P₂O₅ 10 % 含有材料の調製

テトラエトキシラン、フェニルトリエトキシラン、リン酸トリエチル、エタノール、水および硝酸の混合割合をモル比で 0.654 : 0.164 : 0.182 : 10 : 4 : 0.01 とするとともに、ポリエチレングリコール（分子量 600）をアルコキシド（テトラエトキシラン、フェニルトリエトキシラン、リン酸トリメチルの合計）の 20 重量% 添加して、80℃ 還流下で 12 時間攪拌することにより、ゾルを作製した。得られたゾルは透明で均質であった。得られたゾルをフッ素樹脂製シャーレ内で、40℃ でゲル化させた後、100℃ で 6 時間焼成して、均質な膜を得た。

【0035】

本実施例により得られた膜の温度80℃、相対湿度90%におけるプロトン導電率は、 $2.9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

実施例11

* P₂O₅ 10%含有材料の調製

テトラエトキシラン、フェニルトリエトキシラン、リン酸トリメチル、イソプロパノール、水および硝酸の混合割合をモル比で0.654 : 0.164 : 0.182 : 10 : 4 : 0.01とするとともに、ポリエチレングリコール（分子量600）をアルコキシド（テトラエトキシラン、フェニルトリエトキシラン、リン酸トリメチルの合計）の20重量%加えて、80℃還流下で12時間攪拌することにより、ゾルを作製した。得られたゾルは、透明で均質であった。得られたゾルをフッ素樹脂製シャーレ内で、40℃でゲル化させた後、100℃で6時間焼成して、均質な膜を得た。

10

【0036】

本実施例により得られた膜の温度80℃、相対湿度90%におけるプロトン導電率は、 $1.3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 M 8/02
// C 0 8 L 83:00

H 0 1 B 13/00 Z
H 0 1 M 8/02 P
C 0 8 L 83:00

(72) 発明者 濱野 友理

大阪府池田市緑丘 1 丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内

Fターム(参考) 4F071 AA51 AA66 AA78 AB19 AB22 AB24 AE21 AF26 AF45 AH15

FA07 FB01 FC01

4J030 CA02 CB18 CB35 CD11 CE02 CE11 CG02

4J246 AA02 AA03 AA11 AA19 AB06 BA26X BA260 BB02X BB020 BB022

BB03X BB030 BB032 BB04X BB040 BB042 BB26X BB260 BB262 CA11X

CA119 CA40X CA409 EA12 FA071 FA101 FA131 FA421 FA441 FA631

FA651 FA721 FD10 GA11 GB22 GB33 GC02 GC12 GD08 GD09

HA68

5G301 CA30 CD01 CE01

5H026 AA06 BB01 BB08 CX05 EE13 EE18 HH05